

ABSTRACT ATTACHED



特 許 願 (3)

昭和47年10月21日

(2,000円)

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1 発明の名称

ソルゲル・ポリマー・コンクリートの改質方法
疎水性合成高分子成型物の改質方法

2 発明者

住 所 滋賀県大津市本郷町1300番地の1
氏 名 大 口 正 郎 (他4名)

3 特許出願人

郵便番号 国 回 - □ □

住 所 大阪市北区堂島浜通2丁目8番地

名 称 (316) 東洋紡績株式会社

代表者 河 崎 邦 夫

4 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 行 1 字
(3) 願 書 副 本	1 通

47 105602

明 細 書

1 発明の名称

疎水性合成高分子成型物の改質方法

2 特許請求の範囲

疎水性合成高分子成型物に重合性の不飽和有機酸、その無水物誘導体あるいは不飽和有機酸アミドをグラフト重合し、次いでこれにポリエポキシサイドとエポキシ反応触媒、あるいはこれに更にポリアルキレングリコール及び／又はその誘導体を加えた処理液を付与した後、加熱処理し、更にスルホン化処理、チオ硫酸化処理、ホスホン化処理、リン酸化処理あるいはカルボン酸化処理することとを特徴とする疎水性合成高分子成型物の改質方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は疎水性合成高分子成型物に親水性及び防汚性を付与する改質方法に関する。

疎水性合成高分子成型物は一般に優れた機械的特性を有しているが、一方、その高度な

疎水性のために汚れやすく、帯電しやすい。また衣料にした場合には吸汗性がなく着心地が悪いなど、加工時もしくは使用時に好ましくない問題点を有している。こうした難点を改良するため、従来より疎水性合成高分子成型物に親水性ビニル化合物をグラフト重合するという試みが多くなされているが、天然繊維などの親水性を与えるためには、例えば10%以上という高いグラフト率が要求される。しかし、こうした高グラフト率のグラフト重合には幹高分子の劣化や副生ホモポリマーによる作業性の低下などの欠点に伴なり。また不飽和有機酸を合成高分子にグラフト重合し、アルカリ金属塩として親水性を高める方法(特公昭36-10342)が知られているが、このように変性されたものは金属置換が起るために耐洗濯性が充分でなく、更にポリエステルが幹ポリマーである場合にはアルカリ金属塩化処理の際に起こる著しい強伸度低下を避けることができない。

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49-63761

④3公開日 昭49.(1974)6.20

②特願昭 47-105602

②2出願日 昭47.(1972)10.21

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

⑤2日本分類

6845 47

2565K112

6845 47

2565K11

本発明の目的は、このような諸欠点を排除し、疎水性合成高分子成型物に本来の機械的性質を損なうことなく耐洗濯性のある親水性及び防汚性を付与することにある。

すなわち本発明は疎水性合成高分子成型物に重合性の不飽和有機酸、その無水物誘導体あるいは不飽和有機酸アミドをグラフト重合し、次いでこれにポリエポキシサイドとエポキシ反応触媒、あるいは更にポリアルキレングリコール及び／又はその誘導体を加えた処理液を付与して後加熱処理しさらにスルホン化処理、チオ硫酸化処理、ホスホン化処理、リン酸化処理あるいはカルボン酸化処理することを特徴とするものである。

本発明の方法による処理により、疎水性合成高分子成型物上にグラフトポリマーとポリエポキシサイドあるいはグラフトポリマーとポリエポキシサイド及びポリアルキレングリコール又はその誘導体との反応生成物が生成するが、これがきわめて耐洗濯性のある物質であ

る。2種以上でグラフト重合に用いられ、更に上記以外の例えばステレン、メチルメタアクリレート、ビニルピロリドン、ビニルクロライドなどの重合性ビニル化合物と共重合してもよい。

上記の単量体をグラフト重合するに当つては、電離性放射線を照射する方法、イオン放電による方法、熱酸化やオゾン酸化による方法、ラジカル重合開始触媒を用いる方法、あるいは無触媒でグラフト重合する方法など、公知の方法のいずれを用いてもよく、特に限定されるものではない。グラフト量は目的とする性能、使用する単量体種により異なるが、一般には2〜8%程度のグラフト率で充分である。

本発明に使用するポリエポキシサイドは分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するようなポリエポキシ化合物であつて、具体的にはエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテ

り、この物質の生成はすでに親水性のものであるが、加熱処理後も残存するエポキシ基を本発明のように付加反応あるいは酸化反応によりアニオン性の基に変えることによつて、更に優れた親水性、防汚性を発揮することになる。

本発明にいう疎水性合成高分子とはポリエステル系、ポリアミド系、ポリオレフィン系、ポリアクリル系などの合成高分子であり、その成型形態はトリ、糸、繊維物、不織布フィルムその他のいずれでもよい。

グラフト重合に用いられる不飽和有機酸、その無水物誘導体あるいは不飽和有機酸アミドとしては、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、ビニルベンゼンスルホン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸のような不飽和有機酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸のような不飽和有機酸無水物、アクリルアミド、メタアクリルアミドのような不飽和有機酸アミドなどがあげられるが、これらは単独又は

ル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルのような多価アルコールのポリグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、リン酸誘導体のポリグリシジルエステルのようなポリグリシジルエステル、トリグリシジルアミン、トリグリシジルオキシプロピオニルヘキサヒドロ-8-トリアジンのような重含有ポリグリシジル化合物、ポリアリアルグリシジルエーテルのような側鎖にグリシジル基を持つ低分子量ポリグリシジルポリマーなどである。

上記処理液に加えるポリアルキレングリコール及びその誘導体としては平均分子量200〜10,000のもの好ましく、その例としてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール共重合体のようなポリアルキレングリコール及びグリセリンへのエチレンオキシド付加重合体、ペンタエリス

リトールへのエチレンオキサイド付加重合体のようなポリオールへのアルキレンオキサイド付加重合体、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノフェニルエーテルのようなポリアルキレングリコールモノ置換エーテル、低級あるいは高級脂肪酸へのエチレンオキサイド付加重合体のようなポリアルキレングリコールモノエステル、末端に水酸基を有するポリエチレングリコラレート・ポリアルキレングリコールブロック共重合体、末端をアミノ化したポリアルキレングリコール誘導体などがあげられる。これらのうち平均分子量が800以下のものでは親水化の効果が充分でなく、10,000以上ではエポキシイドとの反応が充分に行なわれず、耐洗滌性が低下する傾向がある。

またエポキシ反応触媒としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、N-ジメチルベンジルアミン、N-ジメチルアニリン、ピリジンのような5級

アミン類、硼化合物、硼化合物マグネシウムのような非化硼系金属塩、三非化硼系とエーテル、酢酸あるいはトリエチルアミンとの錯塩のような非化硼系錯化合物、過塩素酸マグネシウムのような過塩素酸金属塩、ジブチル錫ラウレートのような有機金属化合物などがあげられる。これらはグラフトポリマーの酸基、無水酸基あるいは酸アミド基とエポキシ基との反応及びポリアルキレングリコールまたはポリアルキレングリコール誘導体の水酸基又はアミノ基とエポキシ基との反応を促進するものである。

上記のポリエポキシイド、エポキシ反応触媒及びポリアルキレングリコールもしくはその誘導体の各々の使用量は、それぞれの種類や目的とする性能、被処理成造物に対するグラフト種とグラフト量により異なるが、一般にポリエポキシイドは被処理物に対して0.1~10重量%、ポリアルキレングリコールもしくはその誘導体はエポキシイド1モルに対

し0.5モル以下で、かつ被処理物に対しては0~5重量%となるように使用することが好ましい。エポキシ反応触媒の使用量は上記2つの処理剤使用量の0.5~40%適用するのが普通である。これらの処理剤をグラフトした親水性合成高分子成造物に付与するに当つては、開溶に混合した処理液として使用するのが好ましい。また付与する方法は、塗布、スプレー、浸漬などのいずれの方法によつてもよい。なお、上記の処理液中に通常の触媒改良剤などを本発明による処理効果を害さない程度に併用しうることは勿論である。

このようにして上記処理液を付与された被処理物は加熱処理されるが、この場合予め乾燥しておくとも反応が効率よく進行して有利である。加熱処理条件としては60~200℃で10秒~60分間が適当であるが、被処理成造物及び処理剤の種類に応じ適宜調整されるべきである。

加熱処理の終了した被処理物は、更に次の

工程のスルホン化処理、チオ硫酸化処理、ホスホン化処理、リン酸化処理あるいはカルボン酸化処理に付される。スルホン化剤としては亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムなど、チオ硫酸化剤としてはチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウムなど、ホスホン化剤としては亜リン酸、亜リン酸1ナトリウムなど、リン酸化剤としてはリン酸、リン酸1ナトリウム、リン酸2ナトリウムなどをあげることができる。またカルボン酸化剤としては通常の酸化漂白剤、例えば亜塩素酸ソーダ、次亜塩素酸ソーダなどが使用される。上記の処理剤は1種又は2種以上で用いられるが、一般には水溶液として処理に供される。処理方法としては、上記処理剤水溶液に被処理成造物を一定時間浸漬するか、またはバッドしたのちローラーに巻き上げて一定時間放置するか、あるいは上記処理液をバッド後、ステーミングまたは乾燥処理するなどの方法がとられる。

本発明による以上の処理を行なった疎水性合成高分子成型物は、強度低下、着色、風化硬化もなく、洗濯により脱落することのない優れた吸水性、吸湿性、防汚性と帯電防止性を示し、更には優れた染色性をも兼ね備える。

以下、本発明の実施例について述べる。但し実施例中の部、gはすべて重量部、重量%を示す。

実施例 1

ポリエチレンテレフタレート(754/24f)加工糸織物をベンゾイルパーオキサイド1部、テトラクロロエタン6部、ノイゲンBT-160(第一工業製薬社製界面活性剤)4部、水1000部からなる分散液に80℃で30分間浸漬したのち水洗し、次いでアクリル酸の5%水溶液に浸漬して100℃で1時間処理した。このあと大過剰の沸騰水により8時間ホモポリマーの抽出を行ない、グラフト率⁽¹⁾5.2%の試料を得た。これの一部に対して0.5%炭酸ソーダ水溶液により60℃、1時間のナ

トリウム塩化処理を行ない充分水洗した。(試料・1)

グラフト試料の残りはグリセリンジグリシジルエーテル50部、50%硝酸化亜鉛水溶液6部、水994部からなる処理液に浸漬したのち、絞り率80%に排液し、80℃で5分間乾燥してから170℃で1分間加熱処理した。次いで、これをニューレックス(第一工業製薬社製界面活性剤)1部、炭酸ソーダ1部、水1000部よりなる液につけ、70℃で8分間洗浄し、充分水洗した。(試料・2)

この試料・2の一部は、その後更に10%亜硫酸ソーダ水溶液に70℃で1時間浸漬し、水洗した(試料・3)。

一方、上記ポリエチレンテレフタレート織物にグラフト重合をすることなく、上記同様のグリセリンジグリシジルエーテルによる処理をし、引き続き亜硫酸ソーダ処理した試料も用意した(試料・4)。

これらの4試料と精練ずみの未処理ポリエ

チレンテレフタレート織物(試料・5)とのウィツキング性⁽²⁾、サラダオイルによる汚れ除去性⁽³⁾及び各試料の単糸破断強度を測定した。その結果を表-1に示す。本発明法による処理物(試料・5)が強度の低下もなく耐洗濯性⁽⁴⁾のある親水性、防汚性を示すことがわかる。

表 - 1

試料番号	ポリエチレンテレフタレート織物への処理	ウィツキング性(秒)		サラダオイルによる汚れ除去性(級)		単糸の破断強度(g/20mm ²)
		洗濯前	10回洗濯後	洗濯前	10回洗濯後	
1	グラフト重合→トリウム塩化	1以下	150	3	2	5.1
2	→エチルアジド処理	12	19	4	3~4	5.1
3	→ → 亜硫酸ソーダ処理	1以下	1以下	5	5	5.0
4	エチルアジド処理→亜硫酸ソーダ処理	18	87	3	2~3	5.2
5	未処理	800以上	800以上	1	1	5.1

注-1, グラフト率: 以下の式により求めた。

$$\text{グラフト率}(\%) = \frac{\text{グラフト、抽出後の乾燥重量} - \text{グラフト前の乾燥重量}}{\text{グラフト前の乾燥重量}} \times 100$$

注-2, ウィツキング性: 保持棒に張りつけた試料上に水滴1滴を1cmの高さより滴下し、その水滴が試料に吸収されて鏡面反射しなくなるまでの時間を測定した。

注-3, サラダオイルによる汚れ除去性: AAT00テスト法150-1969に基づき、サラダオイル(日清製油社製)を用いて試験し、その除去性を1級(不良)から5級(優良)に分けて評価した。

注-4, 洗濯: 家庭用電気洗濯機によりザブ(花王石鹼社製ソープレスソープ)の0.2%水溶液で、浴比1対100、40℃、10分間の洗濯をしたのち排液し、次いでオーバーフロー下に10分間ゆすいで試料を取り出し乾燥した。10回洗濯はこの過程を10回繰り返したものである。

実施例 2

アクリル酸 8 部、アクリルアミド 2 部、水 98 部よりなるモノマー水溶液によりポリエチレングリコール加工糸織物に実施例 1 と同様のグラフト重合をしてグラフト率 6.1 % のものを得た。これをそれぞれエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル及び平均分子量 600 のポリエチレングリコールジグリシジルエーテルのいずれか 30 部と 50 % 硝酸化亜鉛水溶液 8 部、水 1000 部からなる 3 種の処理液により実施例 1 同様に浸漬し、加熱処理した。こうして得られたポリエポキシイド処理済みの各試料に 10 % 亜硫酸ソーダ水溶液をベッドし、ローラーに巻き上げ、200 で 20 時間放置したのち、水洗して乾燥した。得られた試料の洗濯前と 10 回洗濯後のウィツキング性をスルホン化処理しないもののそれと比較した。

実施例 4

2 % のメタアクリル酸水溶液によりポリエチレングリコール加工糸織物に実施例 1 と同様にしてグラフト重合し、沸騰メタノールによる抽出を 5 時間行ないグラフト率 8.9 % のものを得た。これをグリセリンジグリシジルエーテル 1 部、平均分子量 600 のポリエチレングリコール 1 部、50 % 硝酸化亜鉛水溶液 0.8 部、水 9.8 部からなる処理液に浸漬して絞り率 80 % に搾液し、実施例 1 同様に加熱処理した。これを 4 等分して 1 つはそのまま残し、他の 3 つはそれぞれ亜硫酸ソーダ、チオ硫酸ソーダ及びリン酸ナトリウムの各 10 % 水溶液に浸漬し、700 で 1 時間処理した。

これらの試料について、洗濯前と 10 回洗濯後のウィツキング性を測定し、表-3 の結果を得た。本発明法による処理布は特に優れたウィツキング性を示している。

表 - 2

ポリエポキシイド	スルホン化処理	ウィツキング性 (g)	
		洗濯前	10回洗濯後
エチレングリコールジグリシジルエーテル	なし	1.4	1.7
	有	1以下	1以下
グリセリンジグリシジルエーテル	なし	1.7	1.6
	有	1以下	1以下
分子量600のポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル	なし	6	2.4
	有	1以下	1以下

スルホン化処理によりウィツキング性は著しく改良される。

実施例 3

実施例 1 の試料 2 と同じものを 2 % 亜硫酸ソーダ水溶液に浸漬し、1 時間煮沸して酸化漂白した。このサラダオイルによる汚れ除去性を調べたところ、10 回洗濯後のものでも約 5 倍の除去性を示した。上記の酸化漂白の後、常法に従ってチオ硫酸ソーダにより還元漂白したのも同様の汚れ除去性を示した。

表 - 3

グリセリンジグリシジルエーテル/600 ポリエチレングリコール処理後の処理	ウィツキング性 (g)	
	洗濯前	10回洗濯後
なし	5	1.5
Na ₂ SO ₃ 処理	1以下	1以下
Na ₂ S ₂ O ₄ 処理	1以下	2
NaH ₂ PO ₄ 処理	1以下	1

実施例 5

6 ナイロン (70d/36f) よりなる精練サマフタをアクリル酸 8 部、過硫酸アンモニウム 0.2 部、水 9.8 部よりなる水溶液に室温で 30 分間浸漬したのち、この系を 1000 に 5 分間で昇温し、そのまま 5 分間保持した。次いで 5 時間沸騰水で抽出し、グラフト率 6.3 % のものを得た。これを平均分子量 600 であるポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル 30 部、50 % 硝酸化亜鉛水溶液 8 部、水 9.8 部からなる水溶液に浸漬したのち絞り率 85 % に搾液し、800 で 5 分間乾燥してから 1500 で 2 分間加熱処理した。

次いでこれを実施例1同様にニューレックス
(第一工業製薬社製界面活性剤)、炭酸ソー
ダ水溶液で洗浄し、更に10%亜硫酸ソーダ
水溶液により70℃で1時間処理して水洗し
た。このもののウイツキング性は洗濯前で1
秒以下、10回洗濯後でも1秒以下であり、
繊維電気伝導度測定機(電波工業社製)によ
り20℃、65%RHで測定した電気抵抗は、
洗濯前が $7 \times 10^9 \Omega$ 、10回洗濯後では $9 \times 10^9 \Omega$
であつた。なお未処理試料のウイツキング性
は600秒以上であり、電気抵抗は $6 \times 10^{11} \Omega$
であつた。

特許出願人 東洋紡績株式会社

前記以外の発明者

住所 ^{シダケンオオフ シンカサ タチワ}
滋賀県大津市本郷田町1300番地の1
氏名 ^{イ ケ キ タ リ}
井 桁 義 矩 二
住所 ^{シダケンオオフ シンカサ タチワ}
滋賀県大津市本郷田町1300番地の1
氏名 ^{オホ イロ ヨシ タ}
沖 藤 十 太
住所 ^{シダケンオオフ シンカサ タチワ}
滋賀県大津市本郷田町1300番地の1
氏名 ^{カミ ヤ ヒサ オ}
黒 木 富 男
住所 ^{シダケンオオフ シンカサ タチワ}
滋賀県大津市本郷田町1300番地の1
氏名 ^{ヤス ヨシ ヒロ}
安 村 友 秀

手続補正書(自発)

昭和47年11月20日

シ基との反応」と訂正する。

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1 事件の表示

昭和47年特許願第105602号

2 発明の名称

疎水性合成高分子成型物の改質方法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜通2丁目8番地

(316) 東洋紡績株式会社

代表者 河崎 邦夫

4 補正の対象

明細書の8頁

5 補正の内容

- (1) 明細書8頁10～11行目の「水酸基また
はアミノ基とエボキシ基との反応」を「水酸
基、アミノ基またはカルボキシル基とエボキ

手続補正書（自発）

昭和48年8月16日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 事件の表示

昭和47年特許願第108602号

2. 発明の名称

疎水性合成高分子成型物の改質方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜通2丁目8番地

(316) 東洋紡績株式会社

代表者 河崎邦夫

4. 補正の対象

明細書の第6、7、12頁

5. 補正の内容

- (1) 明細書の第6頁、12行目の「低分子量ポリグリシジルポリマー」の次に「、シクロヘキセンジオキサイド、ビス(2,3-エポキシ

特開 昭49-63761 (7)

シクロペンテル)エーテルのような芳香族環状エポキシ化合物」を挿入する。

- (2) 明細書の第7頁、12行目「アルキレングリコール誘導体」の次に「、末端をカルボキシル化したポリアルキレングリコール誘導体」を挿入する。

- (3) 明細書の第12頁、13行目の「700」を「800」に訂正する。

JP 49-063,761 A

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.
001358573

WPI Acc No: 1975-08197W/ 197505

**Water absorption of polyester textile - improved by grafting with org.
acid cpd, heating and further chem treating**

Patent Assignee: TOYOBO KK (TOYM)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 49063761	A	19740620			197505	B
JP 78006675	B	19780310			197814	

Priority Applications (No Type Date): JP 72105602 A 19721021

Abstract (Basic): JP 49063761 A

Hydrophobic textiles are grafted with unsatd. org. acid, its anhydride, or unsatd. org. amide, treated with polyepoxide and its catalyst with or without polyalkylene glycol and (or) its deriv., heated, and further sulphonated, thiosulphated, phosphonated, phosphated, or carboxylated to improve the water absorption of the textiles. In an example, a poly(ethylene terephthalate) (I) fabric was immersed 30 min. in a mixt. of Bx2O2 1, C2H2Cl4 6, nonionic surfactant 4, and water 1000 parts at 80 degrees, washed, immersed 1 hr in 5% aq. acrylic acid (II) at 100 degrees, extd. 5 hr. in boiling water, and dried to give a fabric with 5.2% grafting. The fabric was immersed in a mixt. of glycerol diglycidyl ether 30, 50% aq. Zn(BF3)2 6, and H2O 964 parts, squeezed to 80% pickup, dried, heated 1 min at 170 degrees, washed, immersed 1 hr in 10% aq. Na2SO3 at 70 degree, and washed to give a fabric with water drop absorption time <1 sec. before and after 10 washings, compared with <1 and 150 sec., resp., for a similar (I) fabric with (II) grafting and Na2CO3 treatment. Nylon fabrics were similarly treated.

Derwent Class: A14; A21; A23; A87; F06

International Patent Class (Additional): C08J-007/16; D06M-015/38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)